ÉTUDE CHIMIQUE

SUR LA SOURCE

SULFURÉE SODIQUE FORTE ET IODO-BROMURÉE

DE

CHALLES

(SAVOIE)

PAR

LE Dr F. GARRIGOU

Médecin consultant à Luchon





CHAMBÉRY

IMPRIMERIE D'ALBANE, CONIO & BLANCHET

1875



La source de Challes fut découverte au printemps de 1841, par le docteur Domenget, propriétaire du domaine de Challes. Analysée pour la première fois par Ossian Henry en 1842, au nom de l'Académie de médecine, elle devint bientôt célèbre, à la suite des nombreuses visites que lui valurent les résultats si importants de l'étude chimique dont elle venait d'être le sujet.

Je donnerai une idée de la valeur considérable de cette source, aujourd'hui encore sans rivale, en disant que depuis l'année 1841 jusqu'en 1875, elle a attiré l'attention de 54 savants ou sociétés savantes, qui ont publié autant d'études soit chimiques, soit géologiques, soit médicales, pour en faire connaître la composition, l'origine et les propriétés thérapeutiques.

A la suite de la mort du docteur Domenget, en 1867, la source de Challes devint la propriété d'une Société anonyme qui entra en jouissance le 1er avril 1871. Le Conseil d'administration de cette Société comprenant la nécessité de créer une exploitation de la source dans des conditions convenables, chargea M. l'ingénieur Boutan d'en faire le captage, après avoir pris conseil de M. J. François. Les travaux commencés en novembre 1873 étaient terminés avec un plein succès le 1er mai 1874.

Ce fut alors que la Société des eaux de Challes me fit l'honneur de m'appeler pour procéder à une nouvelle étude chimique de la source parfaitement captée. Elle crut devoir me charger, en même temps, de l'installation du nouvel établissement, que M. l'architecte J. S. Revel est en ce moment en train d'édifier.

J'exposerai dans cet écrit la marche et les résultats de l'analyse chimique.

L'étude chimique de l'eau de Challes a été faite en deux fois, ainsi que cela doit forcément se pratiquer pour toutes les sources. L'analyse des principes altérables par le contact de

l'air a été exécutée à la source même, celle des principes fixes a été réservée pour mon laboratoire de Toulouse.

Etude des principes altérables.

Les discussions qui ont eu lieu dans ces dernières années, au sujet du principe sulfuré des eaux minérales des Pyrénées, ont conduit à montrer la variété du principe minéralisateur de ces eaux. Quelques chimistes, aujourd'hui de plus en plus rares, ont voulu, et veulent encore, que le *monosulfure de sodium* soit le seul élément sulfuré existant dans les eaux minérales. D'autres, bien plus nombreux, pensent, avec juste raison, que les principes sulfurés des eaux minérales sont multiples, et se trouvent constitués par de l'acide sulfhydrique, des monosulfures, des sulfhydrates de sulfure, etc.

A priori, le naturaliste, pénétré de cette philosophie que l'on acquiert forcément par la simple habitude d'observer et de réfléchir, devait se dire que la nature, dont les manifestations dans un même sens se font par des moyens multiples, n'avait pas fait exception en faveur des eaux sulfurées. Pourquoi, en effet, aurait-elle produit d'une manière constante et exclusive du *monosulfure de sodium*, tandis qu'elle a à son service des combinaisons si variées du soufre à l'état d'acide, de sel et de sulfo-sel? Pourquoi aurait-elle seulement uni le soufre au *sodium* dans des eaux qui contiennent généralement presque tous les métaux alcalins ou alcalino-terreux?

L'étude physique des eaux sulfurées ne prouve-t-elle pas, en effet, d'une façon péremptoire que toutes les eaux ne renferment pas un principe sulfuré unique? A Luchon, à Ax, à Aix (Savoie), les eaux perdent une telle quantité d'acide sulfhydrique, que dans la première de ces stations, les caniveaux dans lesquels s'écoule l'eau minérale sont recouverts, au-dessus du liquide, d'une couche épaisse de soufre provenant de la décomposition de l'acide sulfhydrique au contact d'un air limité. Il n'en est plus de même à Cauterets, aux Eaux-Bonnes, aux Eaux-Chaudes, à Olette, à Amélie-les-Bains, etc., dans les mêmes conditions d'aménagement et de captage.

A Baréges, l'eau est rendue sulfurée par un principe tellement fixe, que le degré sulfhydrométrique est presque le même dans la première piscine que dans la troisième ; et l'on sait que c'est la même eau qui alimente toutes les piscines en allant de l'une à l'autre. Rien de semblable n'existe ailleurs, et nous verrons surtout à Challes combien le principe sulfuré peut subir de changements au contact de l'air.

Les eaux de Luchon, d'Ax, d'Amélie-les-Bains, d'Aix

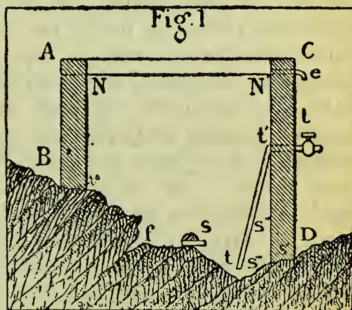
(Savoie) blanchissent dans les réservoirs. Celles de Challes verdissent (1), de même que celles de Cauterets, tandis qu'à Baréges elles changent peu. Est-ce le même principe sulfuré qui reproduit des effets aussi variés dans ces sources? Évidemment non, et il n'est pas nécessaire d'être un chimiste éminent pour faire un semblable raisonnement, que l'observation directe seule commande.

Lorsque l'on voit des chimistes tels que Béchamp et Frezenius, soutenir avec Fontan et avec la masse des hydrologistes actifs de notre époque, que l'hydrogène sulfuré, les monosulfures alcalins et les sulfhydrates de sulfure alcalins ou alcalino-terreux, constituent, soit isolément, soit réunis, les principes sulfurés des eaux minérales, on peut supposer que l'on ne se trompe pas en soutenant la même idée

Imbu des recherches faites par mes devanciers, j'ai cru devoir établir par une série d'expériences nouvelles et rationnellement dirigées, quelle était la composition exacte des principes sulfurés des Eaux de Challes.

Mes expériences ont porté sur l'eau telle qu'on la donne aux malades, et ceci m'entraîne forcément à faire une description du gisement de la source, afin que les chimistes qui voudraient reprendre les essais que je vais décrire puissent se placer exactement dans les mêmes conditions que moi.

Les divers griffons qui alimentent l'établissement sont captés à 6 mètres environ au-dessous du niveau du sol, dans des calchistes compactes, argilo siliceux, que l'abbé Vallet, géologue fort distingué, dont la perte a été si regrettable pour la science savoisienne, plaçait dans l'étage oxfordien moyen. Les divers griffons coulent vers le fond d'un bassin A, B, C, D en S, S', S'', S''' (2) et l'eau s'accumule ainsi jusqu'au niveau N, N' de manière à former une provision de 3 m. c. environ. Au point *e* est un trop plein.



L'eau pour l'embouteillage est puisée au moyen d'un

(1) Cependant la petite source sulfurée qui alimente le bassin de droite est quelquefois blanche quand l'eau extérieure se mêle à celle de la source.

(2) Le filet d'eau *f* qui forme la source S, sort de la roche par une fissure. Pour pouvoir recueillir cette eau et l'examiner, j'ai fait faire un petit barrage en ciment à travers lequel on a glissé un tube d'écoulement permettant de recevoir l'eau dans un vase.

syphon de verre *t t'*, muni d'un robinet de bois *r*. Le syphon est amorcé par le poids de l'eau formant la colonne N' *t'*. C'est donc l'eau du fond du réservoir, c'est-à-dire la portion de l'eau complétement à l'abri du contact de l'air, que boivent les malades.

C'est sur cette eau qu'a porté mon expérimentation.

1° L'eau est franchement sulfurée au goût et à l'odorat. Elle est très-nettement amère et laisse cette amertume subsister même après qu'on l'a bue déjà depuis un moment.

2° Sa limpidité est parfaite, et elle n'est nullement colorée.

3° Elle bleuit la teinture de tournesol légèrement rougie par un acide.

4° La température est de 10°5, à mon Walferdin (4030) de Baudin, et de 10°3 à mon minima Baudin (3661), pendant que la pression atmosphérique est de 750 et la température extérieure de 9°.

5° La teinture de tournesol laissée en contact pendant douze heures avec l'eau naturelle, se trouve tout à fait décolorée, comme si cette eau renfermait de l'acide sulfureux.

6° Désulfurée par du sulfate de plomb, préparé avec le plus grand soin et parfaitement neutre, l'eau devient nettement acide.

7° La désulfuration de l'eau a été également faite par du sulfate de manganèse pur et sans action sensible sur les teintures bleue et rouge de tournesol. Après un repos de quinze heures environ, le liquide désulfuré était devenu parfaitement limpide. J'ai ouvert le flacon dans lequel avait été faite l'opération en agitant longtemps et vigoureusement. L'odeur d'acide sulfhydrique était manifeste. Une portion de cette eau, désulfurée par du sulfate de plomb, devenait fortement acide. Une addition de sulfate de manganèse et de perchlorure de fer ne produisait pas de sulfure de ces métaux. Avec le nitrate d'argent et l'acétate de plomb on obtenait du sulfure des deux métaux. Le nitro-prussiate de soude ne produisait dans ce liquide, une coloration pourpre qu'après quelques secondes ; l'addition d'une goutte de solution de potasse d'abord, de nitro-prussiate ensuite produisait instantanément une coloration violette.

8° Un ballon a été rempli d'eau et chauffé jusqu'à l'ébullition. Les gaz qui se dégageaient ont été reçus d'abord dans un flacon laveur vide, puis dans un second flacon laveur contenant du nitrate de cadmium, et enfin, après avoir traversé celui-ci, ils se rendaient dans un troisième flacon laveur contenant du nitrate de baryte ammoniacal. L'ébullition a été maintenue pendant vingt-cinq minutes environ. Il s'est d'abord formé un abondant précipité de sulfure de cadmium, puis lorsque l'eau

du troisième flacon laveur a pu atteindre une température de 78 à 80°, il s'y est formé un abondant précipité blanc qu'une expérience subséquente a permis de reconnaître comme étant du carbonate de baryte.

9° Pendant cette opération, j'avais pu observer que l'eau du ballon avait perdu, dès les premiers moments du chauffage, une quantité considérable de bulles gazeuses. Cette déperdition avait atteint son maximum au moment où l'eau allait entrer en ébullition. A ce moment le liquide s'était troublé dans toute sa masse en quelques instants.

10° Après vingt-cinq minutes environ d'une ébullition continue, le ballon a été débouché. L'odeur sulfhydrique avait complétement disparu. Le liquide était cependant encore fortement sulfuré, car par l'addition de nitrate d'argent et d'acétate de plomb, il se formait un abondant précipité noir ; le nitrate de cadmium déterminait aussi la formation d'un précipité jaune de sulfure de ce métal.

11° L'eau de la source et l'eau bouillie du ballon ont été successivement et comparativement désulfurées par le carbonate de plomb, puis, après le retour de la limpidité, elles ont été examinées comparativement avec la liqueur titrée d'iode. L'eau bouillie et désulfurée absorbait un peu plus d'iode que l'eau naturelle et désulfurée.

12° Examinée avec le nitro-prussiate de soude, l'eau bouillie prenait instantanément une coloration carmin qui passait rapidement au violet bleu.

13° L'eau naturelle traitée par un courant d'hydrogène pur a perdu une quantité notable d'hydrogène sulfuré que j'ai fixé à l'état de sulfure cadmium.

14° L'eau bouillie traitée par un courant d'hydrogène ne fournissait pas la moindre trace d'acide sulfhydrique.

15° Cette même eau désulfurée par le sulfate de plomb n'avait, sur la teinture bleue de tournesol, qu'une action presque nulle.

16° Une nouvelle quantité d'eau ayant été soumise à l'ébullition s'est troublée comme la précédente en laissant dégager des acides sulfhyrique et carbonique. Après un repos de quelques instants elle a été décantée. Le liquide ainsi obtenu, très limpide, fut conservé dans un flacon ouvert. Il reprit bientôt l'odeur sulfurée que l'ébullition lui avait enlevée, et traité de nouveau par la chaleur il perdit de l'acide sulfhydrique qui fut fixé à l'état de sulfure de cadmium, l'ébullition ne le troubla plus comme la première fois.

17° Le dépôt formé pendant l'ébullition de l'eau recueilli sur un filtre, a été reconnu comme étant constitué par un carbonate à base, soit de chaux, soit de magnésie, avec une

petite quantité d'hydrate de chaux, mais surtout avec une proportion notable d'hydrate de magnésie (1). Il restait sur le filtre un carbonate de chaux et de magnésie, et ces bases retrouvées, après leur dissolution dans un acide, avaient leurs réactions spéciales.

18° L'eau du ballon avait conservé son goût amer, mais notablement diminué.

Des expériences précédentes, je crois pouvoir tirer les conclusions suivantes :

1° L'Eau de Challes est une eau renfermant de l'acide sulfhydrique libre, des sulfhydrates de sulfure, des monosulfures et des hyposulfites ;

2° Elle contient aussi de l'acide carbonique en excès, soit libre, soit combiné à l'état de bicarbonates ou de carbonates.

Donnons les preuves de l'exactitude de ces conclusions :

I. — PRINCIPES SULFURÉS. — 1° L'existence de l'hydrogène sulfuré à l'état libre est démontrée par l'entraînement de ce gaz, dû au passage de l'hydrogène pur dans l'eau naturelle, et de plus par l'odeur sulfurée si prononcée de ces eaux, de même que par l'abondance de l'acide carbonique.

Les expériences de M. Béchamp (2), sur l'état du soufre dans les eaux minérales sulfurées, ont appris que les composés sulfurés du calcium et du magnésium avaient assez peu de fixité pour ne pas pouvoir exister sous forme de sulfures en présence de l'eau. Ainsi que H. Rose l'avait également prouvé, la chaux et la magnésie ne peuvent exister dans l'eau, unies au soufre, qu'à l'état de sulfhydrates de sulfure. Leur sulfure est complétement insoluble, et leur sulfhydrate de sulfure seul est soluble. Lorsque ces sulfures sont dans une grande quantité d'eau, ils se décomposent en formant de la magnésie hydratée qui reste à peu près insoluble et du sulfhydrate de sulfure qui se dissout. De plus, lorsque les sulfures alcalins sont très peu abondants relativement à la masse aqueuse, ces principes se décomposent en alcali et en acide sulfhydrique.

On sait encore que lorsque l'hydrogène sulfuré se trouve en abondance dans un liquide contenant des proportions relativement faibles de carbonates, il peut déplacer l'acide car-

---

(1) J'ai cru reconnaître ces deux hydrates à l'expérience suivante : le précipité ayant été reçu sur un filtre, a été lavé à l'eau distillée. Dans les premiers moments du lavage l'eau distillée traversant le filtre était très-alcaline ; peu à peu l'alcalinité a diminué et s'est maintenue cependant à un faible degré pendant assez de temps. Cette eau distillée traitée par un acide fort ne donnait pas d'effervescence, mais la chaux et la magnésie y étaient facilement décelées.

(2) Extrait du *Montpellier médical*, janvier, février et mars 1869.

bonique et former des sulfures. De même, si c'est l'acide carbonique qui existe en grande quantité en présence d'une faible proportion de sulfures, il peut prendre la place du soufre qu'il chasse sous forme d'acide sulfhydrique.

Ainsi que mes expériences sur Challes l'ont prouvé, il existe dans l'eau de cette station des quantités variables de ces deux acides; il est donc bien naturel de penser que lorsque l'acide carbonique est plus abondant que l'acide sulfhydrique, celui-ci doit exister à l'état libre. Et je puis dire que l'acide carbonique domine généralement.

Le dosage rigoureux de la quantité d'acide sulfhydrique *libre* me paraît, d'ailleurs, une opération presque impossible, ainsi que nous le verrons plus loin. Mais d'après ce que je viens de dire, il est positif qu'il existe une certaine quantité d'hydrogène sulfuré à l'état non combiné.

2° Les sulfhydrates de sulfure jouent un rôle considérable dans l'eau de la source de Challes.

J'ai déjà montré dans les pages précédentes quelle avait été l'action de l'ébullition sur l'eau du griffon. Reprenons en détail ces expériences qualitatives et prouvons que les conclusions que j'en ai tirées sont exactes, relativement à l'existence de sulfhydrates de sulfure.

Et, en effet, l'appareil dans lequel ont été faites ces expériences était construit de telle manière, que nulle cause d'erreur provenant de lui ne pourrait être mise en avant dans la discussion des résultats.

Cet appareil se composait d'un ballon de verre, d'une contenance de deux litres environ, muni d'un bouchon fermant hermétiquement, traversé par un tube recourbé deux fois à angle droit, l'une des branches de ce tube étant plus longue que l'autre. Cette dernière traversait le bouchon servant à fermer le ballon ; elle ne dépassait que d'un centimètre environ le bord inférieur du bouchon. La longue branche, munie également d'un excellent bouchon de liége, pouvait s'introduire dans la tubulure d'un premier flacon laveur de demi-litre, dont elle atteignait le fond. Suivaient ensuite quatre flacons laveurs d'une contenance d'un quart de litre renfermant : les deux premiers une solution de nitrate de cadmium, légèrement acide; les deux derniers une solution de nitrate de baryte ammoniacal. Le premier flacon laveur de demi-litre restait vide.

Les cinq flacons étant successivement placés et fixés dans l'ordre que je viens d'indiquer, je procédais au remplissage du ballon. A cet effet, un tube en caoutchouc était adapté au robinet de bois du syphon, et son extrémité libre plongeait dans le fond du ballon ; l'écoulement de l'eau était provoqué par un aide qui

tournait le robinet. L'eau montait dans le ballon sans barboter avec l'air et quand le remplissage était complet, j'avais la précaution de laisser encore couler l'eau jusqu'à ce que, d'après le temps employé, il était certain que le volume d'eau passé dans le ballon équivalait à trois fois sa contenance. A ce moment le tube de caoutchouc était lentement retiré pendant que l'eau s'écoulait sans discontinuité. Dès que le ballon se trouvait rempli, le tube était enlevé et un fragment de papier appliqué à plat sur l'ouverture, de manière à empêcher le contact de l'air pendant le reste de l'opération. Je procédais alors par aspiration au remplissage du tube abducteur du ballon, après l'avoir plongé dans un vase rempli d'eau de la source. Le papier obturateur du ballon étant enlevé, le bouchon et le tube rempli d'eau, que je tenais bouché par son orifice inférieur, étaient placés immédiatement dans le goulot du ballon. J'avais ainsi une masse d'eau sulfurée, emprisonnée sans avoir subi le contact de l'air. La longue branche du tube étant introduite dans la tubulure du premier flacon laveur vide, et le bouchon se trouvant parfaitement fixé, je glissais un fourneau rempli de charbon allumé sous le ballon dont j'observais immédiatement l'allure.

Dès les premiers moments l'on voyait des bulles gazeuses se former dans le fond de la masse aqueuse au contact du feu. Ces bulles venaient insensiblement crever au-dessous du bouchon, et après un certain temps quelques gouttes d'eau s'écoulaient par le tube abducteur dans le flacon vide. A mesure que la température de l'eau s'élevait, les bulles se formaient avec une rapidité croissante, et au moment où l'eau allait entrer en ébullition le dégagement devenait des plus abondants, pour diminuer d'une manière très-notable après la première ébullition.

A cet instant l'eau du ballon passait en abondance dans le flacon laveur vide, et les gaz dégagés traversaient aussi le nitrate acide de cadmium, dans lequel il se produisait un abondant précipité de sulfure jaune clair, se fonçant peu à peu, à mesure que la température de la solution s'échauffait jusqu'à l'ébullition, par suite de l'arrivée de la vapeur d'eau.

En même temps que les premiers flocons de sulfure de cadmium se formaient, l'on voyait l'eau du ballon, restée limpide tout d'abord, se troubler brusquement, devenir lactescente, et ce phénomène, après avoir atteint une certaine intensité, se maintenait sans augmentation.

Pendant ce temps, le liquide du premier flacon laveur contenant la solution de nitrate de cadmium, entrait en ébullition, et le précipité de sulfure de cadmium prenait naissance dans le second flacon où il était sensiblement moins abondant que

dans le premier. Le liquide de ce second flacon étant, à son tour, entré en ébullition, les gaz dégagés traversant le troisième flacon laveur, avec solution de nitrate de baryte ammoniacal, y produisaient un précipité blanc, ne devenant manifeste et très-abondant que lorsque la température du liquide atteignait 70 à 80°. Lorsque je voyais que le précipité n'augmentait plus après un moment, dans le dernier flacon laveur, je considérais l'opération comme terminée, et j'arrêtais l'ébullition, en évitant les absorptions dans les vases laveurs, que j'avais le soin de boucher séparément d'une manière hermétique ; j'évitais ainsi la rentrée de l'air et par suite l'augmentation des précipités par suite du contact des gaz contenus dans l'air de la chambre.

Une série d'expériences semblables à celle que je viens de décrire, d'une durée de 15 à 25 minutes, et faites avec le même soin, m'a donné les mêmes résultats.

Analysons maintenant les phénomènes observés.

Les bulles de gaz dégagées dès que le ballon a été posé sur le feu, et augmentant à mesure que l'eau s'échauffait, indiquent qu'il existe dans l'eau des gaz, soit libres, soit formant des combinaisons qu'une faible température suffit pour détruire. L'air dissous dans un liquide ne produit jamais rien de semblable. L'examen des dépôts formés dans les flacons laveurs ayant prouvé que les dépôts étaient formés par du sulfure de cadmium et par du carbonate de baryte, il est permis de conclure que les gaz dont l'eau du ballon s'est laissé dépouiller étaient de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique.

D'autre part, le trouble produit dans le ballon, dès que l'ébullition s'est manifestée, a aussi une signification caractéristique. Et en effet, le dépôt formé dans le ballon a été recueilli sur un filtre, après qu'une décantation avait permis de le séparer de la majeure partie du liquide. Ce dépôt lavé à l'eau distillée a fourni un précipité très-net par l'oxalate d'ammoniaque et aussi par le phosphate de soude ammoniacal. L'eau qui traversait le filtre dans les premiers lavages était franchement alcaline ; cette alcalinité allait ensuite en diminuant pour disparaître après un certain nombre de lavages à l'eau froide. Le dépôt resté sur le filtre faisait effervescence avec les acides en disparaissant complétement : la chaux et la magnésie étaient les bases de ces sels.

Je crois en conséquence, qu'il m'est permis de conclure des faits précités que le dépôt était composé d'une petite quantité d'hydrate de chaux et d'hydrate de magnésie principalement, en même temps que d'une notable proportion de carbonates de chaux et de magnésie.

Essayons de nous expliquer la présence de ces diverses substances dans le liquide bouilli.

Les carbonates insolubles que nous venons de signaler proviennent bien certainement de la décomposition par la chaleur des bicarbonates de chaux et de magnésie renfermés dans l'eau naturelle. Ceci est un fait classique. Quant à l'hydrate de chaux et à l'hydrate de magnésie, les expériences de M. Béchamp que j'ai citées plus haut, et les règles de la chimie, permettent d'en signaler la provenance et d'en expliquer la présence.

Ainsi que je l'ai déjà dit, le savant et consciencieux professeur de Montpellier a montré, par des expériences parfaitement conduites, que lorsqu'on traite du sulfure de calcium par l'eau, ce sel ne se dissout pas, car il est insoluble, mais il se dédouble en formant du sulfhydrate de sulfure de calcium, soluble, et de la chaux hydratée, qui peut se précipiter, si elle est en excès sur la quantité d'eau nécessaire pour la dissoudre, ou si cette eau est en ébullition (1). L'équation suivante exprime parfaitement ce fait.



$$2\,CaS + 2\,HO = CaO, HO + CaS, HS.$$

Il en est de même pour le sulfure de magnésium, qui n'est soluble dans l'eau qu'à l'état de sulfhydrate de sulfure, et pour l'hydrate de magnésie, qui est encore plus difficilement soluble que l'hydrate de chaux, surtout dans l'eau chaude et même dans l'eau froide.

Ces faits étant posés, il est certain que si l'eau de Challes contient des sulfhydrates de sulfure de calcium et de magnésium, tous les sulfhydrates de sulfure alcalins et alcalino-terreux étant décomposés à l'ébullition en sulfures alcalins ou alcalino-terreux et en acide sulfhydrique entraîné par la vapeur d'eau, il est facile de s'expliquer la présence des hydrates de chaux et de magnésie dans l'eau sulfurée bouillie.

En effet, les sulfhydrates de sulfure alcalino-terreux étant décomposés par l'ébullition se trouvent transformés par la privation de l'acide sulfhydrique en sulfures. Ceux-ci étant décomposés par l'eau en hydrates alcalino-terreux et en sulfhydrates de sulfure, se trouvent peu à peu complétement transformés, et en résumé, il doit rester des hydrates de chaux et de magnésie plus ou moins solubles.

Mais, dira-t-on, comment des bicarbonates alcalino-terreux peuvent-ils exister en présence d'hydrates alcalino-terreux sans entraîner la formation et la précipitation de carbonates

(1) L'hydrate de chaux est infiniment moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide.

correspondants à ces terres alcalines?. La formation de ces hydrates ne commençant qu'après l'expulsion par l'ébullition de l'acide carbonique des bicarbonates, ces hydrates sont dans des conditions parfaitement naturelles pour être maintenus dans l'eau sous forme d'hydrates et non sous forme de carbonates insolubles. D'ailleurs, l'eau dissolvant une partie de ces hydrates, surtout de l'hydrate de chaux, doit avoir un degré d'alcalinité sensiblement supérieur à celui de l'eau naturelle. C'est en effet ce qui a lieu, ainsi que le prouvent les expériences suivantes :

50 centimètres cubes d'eau distillée bouillie ont été additionnés à 10 c. c. de solution titrée d'acide sulfurique. Après avoir ajouté 6 gouttes de teinture de tournesol sensibilisée, il a fallu 3 c. c. 1 de solution de potasse pour saturer cet acide et ramener la couleur bleue de la solution tournesol.

50 c. c. d'eau naturelle de la source ont été traités exactement de la même manière, et il a fallu 2 c. c. 8 de solution de potasse pour ramener la couleur bleue du tournesol.

50 c. c. d'eau sulfurée bouillie traités comme dans les deux expériences précédentes, ont exigé 2 c. c. 3 de solution de potasse pour ramener au bleu le tournesol.

Il m'est permis de dire que l'eau bouillie qui tenait en solution une petite proportion d'hydrate de chaux, surtout, était plus alcaline que l'eau naturelle.

Je me crois donc en droit de conclure que, suivant toutes probabilités, l'eau de Challes renferme des sulfhydrates de sulfure alcalino-terreux, ayant pour base le calcium et le magnésium.

3° En même temps que de l'acide sulfhydrique libre et des sulfhydrates de sulfure, il existe également dans cette eau des monosulfures alcalins.

Si nous examinons, en effet, l'eau restée dans le ballon après 20 minutes d'ébullition, et tout à fait dépourvue d'odeur sulfurée, au moment de l'ouverture de l'appareil (1), nous pouvons constater les résultats suivants :

Elle conserve en grande partie son goût amer.

Traitée par un acide, cette eau ne dégage que des traces d'acide sulfhydrique, mais laisse déposer du soufre.

Elle noircit le papier à l'acétate de plomb, précipite en noir par les sels de plomb et en jaune par le nitrate de cadmium, absorbe de l'iode à la façon d'une solution de monosulfure alcalin.

Le nitro-prussiate de soude détermine dans cette eau une coloration instantanée : carmin pourpré, passant au violet,

---

(1) Ce n'est qu'une demi-heure après l'ouverture de l'appareil que l'odeur sulfurée reparaît.

au bleu, au vert et au jaune, avec une rapidité d'autant plus grande que l'eau est plus chaude.

Je suis donc en droit de conclure que l'ébullition laisse dans l'eau, sans le détruire, un principe sulfuré qui se comporte avec les réactifs spéciaux, exactement comme le ferait une solution de mono-sulfure alcalin.

4° L'eau du robinet désulfurée par du carbonate de plomb et décantée après un repos de plusieurs heures, ne noircit plus le papier à l'acétate de plomb, ne précipite pas en noir par l'azotate du même métal, mais elle absorbe encore une petite quantité d'iode et précipite sensiblement en noir par le nitrate d'argent. Elle renferme donc des hyposulfites.

Ainsi donc l'eau de la source puisée au robinet du syphon contient bien de l'acide sulfhydrique libre, des sulfhydrates de sulfure, des mono-sulfures alcalins et des hyposulfites.

Eau du bassin. — Etudions maintenant la composition de l'eau du bassin dans les couches supérieures.

Cette eau est d'un aspect vert-jaunâtre lorsqu'on l'examine par la partie supérieure; la coloration paraît d'un jaune verdâtre si on l'examine au contraire par transparence dans une bouteille en verre blanc. L'aspect seul permet donc de dire de prime-abord que la composition ne doit pas être la même que celle de la source, qui est d'une limpidité parfaite et sans coloration.

L'odeur sulfurée de cette eau est moins prononcée que celle du robinet, le goût amer a diminué d'une manière très-notable.

L'ébullition dans le ballon ne lui fait perdre que des quantités minimes d'acide sulfhydrique.

Lorsqu'elle séjourne longtemps au contact de l'air, elle perd tout son principe sulfuré par suite de la précipitation du soufre.

Désulfurée par le carbonate de plomb, l'eau du bassin absorbe des quantités très-faibles d'iode, n'indiquant qu'une trace de sulfites ou hyposulfites.

Traitée par le nitro-prussiate de soude, l'eau du bassin ne se colore en violet qu'après quelques instants

Elle bleuit très-légèrement la teinture de tournesol sensible.

Désulfurée par le sulfate de plomb, elle rougit sensiblement la teinture de tournesol.

Désulfurée par le carbonate de plomb, elle bleuit nettement la même teinture.

Enfin le soufre du principe sulfuré dosé par la sulfhydrométrie a été de 0 gr. 0178 par litre, tandis que, par la pesée directe (après désulfuration de l'eau par le carbonate de plomb et transformation du sulfure de plomb en sulfate), il a été de 0 gr. 0396. Le soufre réel étant le double, plus 0 gr. 0039 de celui décelé par la sulfhydrométrie, il s'ensuit que le principe

sulfuré de l'eau du bassin est passé presque entièrement à l'état de bisulfure.

L'odeur sulfurée de l'eau étant légèrement accusée, et cette eau renfermant encore une trace de principe sulfuré après la désulfuration par le carbonate de plomb, je suis en droit de tirer comme conclusion des expériences précédentes, que l'eau du bassin contient un bisulfure, des traces d'hyposulfites et et une faible quantité d'acide sulfhydrique.

Ainsi donc je puis résumer les résultats qui découlent des expériences précédentes en disant :

1° L'eau de Challes, telle que les malades la boivent au robinet de bois terminant le syphon, renferme comme principes sulfurés: de l'acide sulfhydrique libre, des sulfhydrates de sulfure alcalino-terreux, des mono-sulfures et des hyposulfites alcalins.

2° L'eau de la partie supérieure du bassin (environ les deux tiers supérieurs) tient en solution de petites quantités d'acide sulfhydrique et d'hyposulfites alcalins, ainsi que des bisulfures alcalins et alcalino-terreux.

Examinons maintenant la composition des divers naissants du griffon.

Tous les naissants n'offrent ni la même qualité ni la même quantité de principes sulfurés. Le petit griffon, représenté dans la coupe précédente, ne présente ni la même odeur ni le même goût que les griffons naissant dans les parties inférieures du captage.

Le premier n'émet que des traces d'acide sulfhydrique par l'ébullition, tandis que les griffons profonds en donnent une quantité notable. La teneur en soufre de ces derniers est infiniment plus considérable que celle du premier.

Mais le phénomène le plus singulier et aussi le plus intéressant que présente l'eau quand on l'étudie dans le bassin, est constitué par l'augmentation rapide de sulfuration qu'elle subit à mesure que son volume augmente et que son niveau s'élève.

Nous avons fait vider le bassin d'une manière complète, au moyen d'une pompe, puis on a procédé à son lavage. Pour cela le bassin étant tout à fait épuisé, on a jeté, sur les parois et sur la roche même, une quantité considérable d'eau ordinaire, pendant qu'un employé de l'établissement enlevait avec un balai tous les dépôts encombrant les anfractuosités du rocher, et les recoins de la maçonnerie. L'eau salie était épuisée à mesure par la pompe et constamment remplacée par de l'eau propre, jusqu'à ce que celle-ci se maintînt limpide. A ce moment le bassin étant desséché, je prenais le degré de sulfuration des divers griffons : ceux du bas étaient toujours les plus sulfureux. A mesure que le bassin se remplissait la sulfuration allait en augmentant. Enfin lorsque le niveau atteignait l'orifice d'

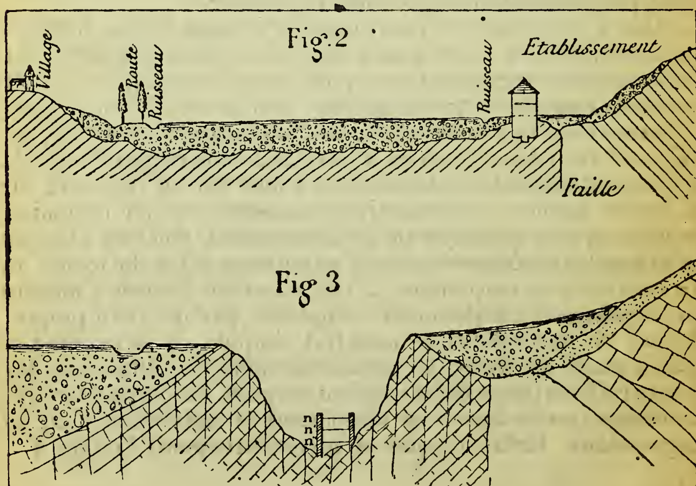
coulement de la petite cuvette artificielle *f s*, le sulfuromètre indiquait un degré de sulfuration presque double.

On cherche naturellement à s'expliquer un phénomène si singulier et si peu conforme à ce qui se passe dans les sources sulfurées ordinaires. On avait tout d'abord pensé que l'eau de Challes réclamait le contact prolongé de l'air pour voir son principe sulfuré se développer. Il est inutile de s'appesantir sur une semblable opinion qui se réfute d'elle-même auprès des hommes compétents. La véritable explication du phénomène que je viens d'indiquer et que partage, je crois, M. Boutan, l'habile ingénieur qui a conduit les travaux de captage avec tant de soins et d'intelligence, est, tout entière, du ressort de la physique.

Des infiltrations d'eau froide viennent à travers les fissures de la roche se mélanger dans les profondeurs du sol de captage à l'eau sulfurée, et en altèrent la composition. Mais à mesure que l'eau s'élève dans le bassin et qu'elle s'oppose par son propre poids à l'arrivée des filets d'eau de la surface, l'eau sulfurée subissant de moins en moins des mélanges d'eaux étrangères, arrive avec un degré de plus en plus grand de pureté. Elle peut ainsi atteindre par gradation un maximum de sulfuration.

Et, en effet, si nous étudions, au point de vue géologique, la marche de l'eau dans le sous-sol de la plaine de Challes, nous arrivons à des conclusions qui viennent corroborer les suppositions suivantes :

La figure 2 donne une idée d'ensemble de la géologie générale de la vallée.



Le village de Challes bâti sur un mamelon jurassique, à l'Ouest de la route de Chambéry, fait face à l'établissement et à la source située de l'autre côté de la vallée, vers l'Est. La plaine, entre les deux points indiqués, est formée par une alluvion reposant probablement sur un dépôt glaciaire, que supportent les calcaires jurassiques, et recouverte par une couche tourbeuse. Cette épaisseur de terrain de transport est imbibée par une couche aquifère, dont le niveau, à peu près constant à la surface du sol des prairies, forme une nappe d'eau persistante. Les filets de cette eau, qui doivent forcément pénétrer les calcaires jurassiques à travers leurs fissures, ont une pression peu variable, puisque la nappe ne disparaît jamais de la surface du sol.

Rapportons-nous maintenant à la figure n° 3, et supposons que le bassin, bâti au fond de l'excavation dans laquelle naît la source, soit vide. L'eau extérieure à la source sufurée, trouvant un écoulement facile, viendra se mélanger aux filets d'eau sulfurée qui couleront altérés dans le bassin. Mais si le niveau de l'eau s'élève successivement en *n''*, *n'*, *n*, l'eau froide, non sulfurée, éprouvera une résistance de plus en plus grande à pénétrer dans le bassin, et les griffons d'eau sulfurée poussés par leur propre force ascensionnelle arriveront de plus en plus purs.

Telle est, je crois, la véritable interprétation de l'augmentation de sulfuration de l'eau du fond du bassin au fur et à mesure que celui-ci se remplit.

Le captage des sources d'Ussat, du groupe nord de Luchon, d'Enghien, etc., fait avec tant d'habilete par M. J. François, repose sur un principe analogue à celui que je viens de signaler.

2° Principes carbonatés. — Nous venons de montrer que l'eau de Challes renferme des principes sulfurés dont nous avons cherché à établir la nature, et tout en parlant de ces principes nous avons signalé la présence de substances carbonatées.

Cherchons à nous rendre compte des combinaisons dans lesquelles entre l'acide carbonique.

Nous avons vu que l'ébullition de l'eau de Challes dans un ballon, à l'abri du contact de l'air, la privait de deux éléments gazeux que nous avons reconnus comme étant l'un de l'acide sulfhydrique, l'autre de l'acide carbonique. En même temps que ces gaz se dégageaient, l'eau se troublait en fournissant un dépôt dans lequel nous avons reconnu les carbonates de chaux et de magnésie.

Pour confirmer l'existence de ces deux substances sous forme de bicarbonates, j'ai désulfuré une certaine quantite d'eau par

du carbonate de plomb (1), puis après un repos prolongé et une décantation, cette eau a été portée à l'ébullition. Elle s'est de nouveau troublée et a fourni un dépôt qu'il a été facile de reconnaître pour des carbonates de chaux et de magnésie. L'eau dépourvue par filtration de ce dépôt insoluble a été traitée par de l'azotate de baryte ammoniacal qui a fourni un abondant précipité dans lequel on a pu reconnaître encore la présence de l'acide carbonique.

L'eau contenait donc de l'acide carbonique, libre peut-être, mais dans tous les cas fixé en partie à l'état de bicarbonates alcalino-terreux, et de plus il y avait aussi des carbonates solubles, malgré l'ébullition, ce qui indique des carbonates alcalins.

Telles sont les combinaisons du soufre et de l'acide carbonique dont l'existence nous a été révélée par les expériences faites à la source même sur les principes que le transport de l'eau pouvait altérer.

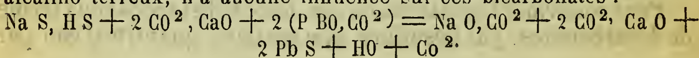
CHAPITRE II.

Analyse qualitative et quantitative de l'eau de Challes.

Les détails qui terminent le chapitre précédent étaient indispensables à plusieurs points de vue, mais surtout pour faire connaître les conditions dans lesquelles j'ai puisé l'eau pour en faire l'analyse complète, et pour motiver ces conditions.

C'est au robinet de bois du syphon, le bassin étant complétement rempli, et l'eau ayant son maximum de sulfuration, que les 1,100 litres expédiés à mon laboratoire ont été puisés. Des bonbonnes neuves, lavées à l'eau ordinaire, puis à l'eau minérale, égouttées à l'abri de la poussière, ont servi au transport de cette eau. Elles étaient directement remplies au robinet de bois, immédiatement bouchées et cachetées. L'une d'elles ayant été ouverte à l'octroi de Toulouse a été laissée de côté. L'évaporation de cette eau a été faite comme dans toutes

(1) Le traitement d'une eau sulfurée par le carbonate de plomb, lorsque cette eau renferme aussi en solution des bicarbonates alcalino-terreux, n'a aucune influence sur ces bicarbonates :



$$\mathrm{Na\,S,\,H\,S + 2\,CO^2,\,CaO + 2\,(P\,BO,CO^2) = Na\,O,CO^2 + 2\,CO^2,\,Ca\,O + 2\,Pb\,S + HO + Co^2.}$$

mes analyses, dans des vases de platine. Du verre, de l'émail et du caoutchouc, étaient les seules substances en contact avec le liquide.

Le résidu de 200 litres a été consacré à l'analyse qualitative, celui de 600 litres a été employé au dosage des métaux et à la séparation des alcalis, Les 100 autres litres ont servi à la vérification, dans le laboratoire, des expériences faites à la source même de Challes, ainsi qu'aux dosages de la chaux, de la magnésie, des acides, de l'iode, du brome et du chlore, des alcalis, et à la deuxième recherche de la matière organique.

Le résidu des 200 litres a subi une attaque par l'acide chlorhydrique à chaud; on a pris la précaution de ne pas porter le liquide à l'ébullition. Ce liquide fut décanté à froid, et la masse saline non dissoute fut lavée à l'eau distillée chaude, pour la débarrasser de toute la partie soluble, jusqu'à ce que le liquide traversant le filtre ne présentât plus de réaction acide. Tous ces liquides filtrés ayant été réunis furent traités par un courant d'acide sulfhydrique pendant 18 heures environ. Le précipité obtenu après ce temps, recueilli sur un filtre, a été lavé avec une dissolution d'acide sulfhydrique, puis desséché. Une faible portion portée directement au spectroscope ne donnait aucune des raies de l'indium ni du thallium. Le cuivre seul y était faiblement accusé.

Une nouvelle portion du précipité, traitée par la méthode des flammes de Bunsen, a fourni un dépôt de réduction dont une portion était instantanément soluble dans l'acide nitrique au 1/20e, tandis qu'une autre portion est restée complétement insoluble. La couleur de ce dépôt était noirâtre avec un pourtour brun. Une expérience semblable, faite dans la flamme d'oxydation, donnait un dépôt presque invisible sur la capsule vernie. Mais en approchant cette capsule du goulot d'un flacon à large ouverture contenant de l'iodure de phosphore humide, il est apparu une tache large et très-belle, présentant une coloration jaune et sur certains points légèrement rouge orange. Traitée par l'acide sulfhydrique, cette tache brunissait sur certains points, restait jaune sur d'autres, et la coloration rouge orange semblait s'accentuer faiblement sur les premiers points possédant dejà cette couleur. En versant du sulfhydrate d'ammoniaque sur la capsule, les taches disparaissaient complétement, la couleur brune augmentait sensiblement en passant par le marron et arrivant au noir.

J'ai conclu de ces expériences que le dépôt renfermait de l'arsenic, peut-être de l'antimoine et à coup sûr du plomb, métaux essentiellement volatils.

Les cendres résultant de l'incinération d'un fragment du filtre avec le résidu sulfure, portées dans la flamme d'oxydation

2

avec une perle de borax, ont donné à cette perle une coloration bleue intense disparaissant dans la flamme de réduction. Traitée avec du chlorure d'étain dans la flamme de réduction, cette perle de borax se colorait fortement en rouge, et la coloration bleue reparaissait dans la flamme d'oxydation. C'était donc du cuivre qui la colorait.

Pour être certain que le cuivre ne provenait pas du papier du filtre, un carré de ce même papier et de même dimension, pris sur le même filtre, dans un point dépourvu de précipité, a été traité après incinération dans la perle de borax ; il ne donnait pas la moindre coloration bleue.

Cela fait, le liquide résultant de la filtration de ces premiers sulfures a été traité par le chlorhydrate d'ammoniaque, l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque à chaud. Le précipité obtenu ne s'est dissous qu'en partie dans l'acide chlorhydrique étendu. Le sulfure inattaqué, recueilli et porté dans une perle de borax fondu, lui a donné une coloration bleue à peine sensible, se conservant dans tous les points de la flamme.

Mise dans la flamme supérieure de réduction, cette perle ne prenait pas à la surface la coloration brune donnée par la réduction du nickel. J'en ai conclu que le sulfure non dissous par l'acide chlorhydrique étendu était du sulfure de cobalt.

Les chlorures formés dans l'opération précédente, évaporés à siccité, ont été divisés en deux portions *a* et *b*. L'une *a*, fondue avec du carbonate de soude et du nitrate de potasse, n'a pas pris la coloration jaune du chromate de potasse. Donc il n'y avait pas de chrome. La substance ainsi préparée, dissoute dans l'eau acidulée par l'acide nitrique, a été décomposée par l'ammoniaque ; le précipité recueilli sur un filtre traité par la potasse à l'ébullition a fourni un précipité d'oxyde de fer séparé du liquide par filtration. Ce liquide traité par l'ammoniaque a donné un précipité que j'ai considéré comme de l'alumine. L'oxyde de fer fondu dans du carbonate de soude et du nitrate de potasse a formé du manganate de potasse, reconnaissable, comme dans l'opération précédemment faite pour la recherche du chrome, à la couleur verte du produit nouveau, produit soluble également en vert dans l'eau distillée.

La seconde portion *b* des substances solubles dans l'acide chlorhydrique a été traitée à sec dans un petit tube, avec un fragment de fil de magnésium. Après la combustion du magnésium, le tube a été cassé, et son contenu humecté avec de l'eau distillée; il s'est manifesté une odeur très-nette d'hydrogène phosphoré. Il y avait donc du phosphore.

Le liquide filtré après la précipitation des substances par le sulfhydrate d'ammoniaque renfermait encore, en même temps que des sels ammoniacaux, de la chaux, de la magnésie et les alcalis. Ce liquide évaporé à siccité a fourni un résidu

fort abondant dont la calcination a chassé tous les sels ammoniacaux. Le résidu repris par l'acide nitrique et rendu ammoniacal après l'addition du chlorhydrate d'ammoniaque, a servi à la précipitation de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. Le volumineux dépôt ainsi obtenu, retenu sur un filtre, a été dissous dans l'acide nitrique, évaporé à siccité, et repris par l'alcool absolu qui a tout dissous. Il n'y avait donc ni strontiane ni baryte. L'examen au spectroscope du nitrate de chaux repris à l'alcool a confirmé ce résultat.

Le liquide filtré pour en retirer l'oxalate de chaux, ayant subi une nouvelle addition d'ammoniaque, a fourni, après 24 heures de repos, avec le phosphate de soude, un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, cristallin, séparé par filtration.

Ce dernier liquide évaporé à siccité, calciné et traité par l'eau distillée pour être dissous, n'a fourni qu'une faible proportion de chloroplatinate de potasse, lorsqu'il a eu séjourné pendant plus de quinze jours dans un vase de verre en présence de chlorure de platine. Le spectroscope n'a décélé ni cœsium, ni rubidium dans le chloroplatinate, ni lithine dans le liquide filtré.

Un essai fait directement au spectroscope avec le résidu d'un litre d'eau a permis de constater dans ce résidu une notable proportion de soude.

Un litre d'eau a été distillé dans l'appareil Boussingault, d'abord avec de la magnésie. Le produit de la distillation recueilli a été de nouveau distillé en présence de la potasse. La vapeur d'eau qui était reçue dans une solution titrée d'acide sulfurique avait notablement diminué le titre de cet acide. Elle contenait donc de l'ammoniaque.

Pendant l'ébullition de l'eau acidulée pour la recherche de la silice, un fragment de papier curcuma trempé dans le liquide n'a pas pris une teinte brune persistante. De plus, le résidu de l'évaporation d'une quantité d'eau, traité par l'acide sulfurique et puis par la flamme d'un bec de Bunsen n'a pas coloré cette flamme en vert. Donc il n'y a pas d'acide borique.

L'eau de la première de ces deux expériences, évaporée à siccité, a donné un résidu que la calcination n'a pas empêché de se dissoudre en grande partie dans de l'eau acidulée, en laissant toutefois un résidu complétement insoluble, que j'ai cru pouvoir considérer comme de la silice.

Ce résidu traité par l'hydrogène naissant, en le laissant digérer pendant 12 heures dans de l'eau acidulée et dans laquelle on avait jeté quelques fragments de zinc pur, n'a pas coloré le liquide en améthiste, comme le font les résidus siliceux avec titane mis dans les mêmes conditions. L'eau de Challes ne renferme donc pas du titane.

Trente litres d'eau désulfurée, évaporés à siccité pendant que le liquide était alcalin, ont fourni un résidu dont une partie se dissolvait facilement dans une faible quantité d'eau.

Le liquide ainsi obtenu a été placé, ainsi que le résidu insoluble, dans le dyaliseur. L'eau du dyaliseur plusieurs fois changée a donné par l'évaporation à siccité un résidu salin avec matière organique. Ce résidu, desséché au bain-marie et traité par l'alcool, a cédé à celui-ci une matière organique que j'ai pu recueillir par une évaporation à siccité. Le résidu insoluble resté sur le dyaliseur retenait aussi une matière organique non dyalisable. Le liquide ainsi obtenu, traité par l'eau de chlore étendue, en présence du sulfure de carbone, a fourni tout d'abord une abondante quantité d'iode, colorant le sulfure de carbone en violet améthiste. Après que cette réaction cessait de se produire, l'addition d'une nouvelle quantité de chlore déterminait dans le sulfure de carbone fraîchement ajouté, une coloration jaune rougeâtre, bien moins abondante que la coloration améthiste produite par l'iode. Ainsi donc, la présence du brome et de l'iode dans l'eau de Challes est manifeste.

Du nitrate d'argent ayant été ajouté à une certaine quantité d'eau désulfurée, il s'est formé un abondant précipté cailleboté. Après un lavage à l'eau acidulée par l'acide azotique, ce précipité a été desséché sur un filtre et introduit dans un tube de verre. En le traitant alors par l'acide nitrique, il s'est fait un dégagement de brome et d'iode, mais une portion de ce précipité est resté inattaquée, et est devenue fortement colorée en noir sous l'influence des rayons solaires. J'en ai conclu que c'était du chlorure d'argent, indiquant la présence du chlore dans l'eau de Challes.

Le traitement par le chlorure de baryum de l'eau désulfurée par le carbonate de plomb, détermine dans cette eau la formation d'un précipité blanc, lourd, dont une portion se dissout facilement avec effervescence dans les acides, tandis que l'autre reste insoluble. La portion insoluble traitée au rouge avec du charbon, puis à froid par un acide, produit un dégagement d'acide sulfhydrique. Il y a donc dans l'eau de Challes de l'acide carbonique et de l'acide sulfurique.

Un litre d'eau, évaporé presque à siccité après désulfuration par le carbonate de plomb, a été traité par l'acide chlorhydrique, à l'ébullition, en présence du sulfate d'indigo, qui a été décoloré. Il y avait donc de l'acide nitrique dans l'eau de Challes. Un essai à blanc avec les mêmes réactifs n'a pas donné de décoloration.

Je me résumerai donc en disant que l'eau soumise à mon analyse contenait les substances suivantes :

Acide sulfhydrique,
Sulfhydrate de sulfure,
Monosulfure,
Polysulfure (bisulfure),
Hyposulfites,
Acide sulfurique,
» silicique,
» carbonique libre,
» carbonique fixé à l'état de carbonate alcalin,
» » » » bicarbonate,
» phosphorique,
» nitrique,
Chlore,
Brome,
Iode,
Soude,
Potasse,
Ammoniaque,
Chaux,
Magnésie,
Alumine,
Fer.
Manganèse,
Cobalt,
Cuivre,
Plomb,
Antimoine,
Arsenic,
Matière organique dyalisable,
Matière organique non dyalisable.

Nous allons maintenant énumérer les opérations des dosages de chacune des substances signalées, et nous entrerons dans tous les détails pratiques, afin que nos procédés soient parfaitement comparables à ceux que l'on voudrait suivre dans une nouvelle analyse.

1° OXYDES DU PREMIER GROUPE

Potasse et soude. — Dix litres d'eau ont été concentrés et traités par l'eau de baryte, à chaud. Après avoir filtré le liquide et avoir lavé le précipité à l'eau distillée chaude, jusqu'à épuisement complet, le liquide ainsi obtenu a été traité par le carbonate d'ammoniaque pour le débarrasser de l'excès de baryte. Il ne restait plus que les alcalis dans le liquide ainsi obtenu. Ils ont été transformés en sulfates, par l'addition d'acide

sulfurique, puis évaporés à siccité et repris par l'eau. L'acide sulfurique dosé sur une partie du liquide a donné un chiffre que nous avons reconnu bientôt comme inexact, car la magnésie n'avait pas été complétement précipitée et sa présence faussait l'opération.

Le dosage a été recommencé alors deux fois encore, mais en transformant les alcalis en chlorures, après le traitement de l'eau par l'hydrate de baryte, puis par le carbonate d'ammoniaque. Ces chlorures ont fourni, après la fusion, un résidu dont le poids était de 3 gr. 6800.

Ces chlorures traités par le chlorure de platine, dans un mélange d'éther et d'alcool, ont fourni un précipité de chloroplatinate de potasse dont le poids était de 0 gr. 1895, après un lavage complet à l'alcool. Ce poids de 0 gr. 1895 équivaut à 0 gr. 0173 de potasse, à 0 gr. 0143, 0 gr. 0578 de chlorure de potassium. L'analyse qualitative n'ayant révélé dans cette eau ni lithine, ni cœsium, ni rubidium, il s'ensuit que la potasse et la soude sont les seuls alcalis qu'elle contient. On peut donc calculer ces deux alcalis d'après les données précédentes.

Si des 3 gr. 6800 de chlorures de sodium et de potassium nous retranchons 0 gr. 0578 de chlorure de potassium, il reste 3 gr. 6222 de chlorure de sodium, représentant 1 gr. 4248 de soude. En divisant par 3 les quantités trouvées de soude et de potasse, nous voyons qu'il y a par litre d'eau 0 gr. 4749 de soude et 0 gr. 0057 de potasse.

Ammoniaque. — L'ammoniaque a été dosée au moyen de l'appareil Boussingault. Un litre d'eau mélangé avec de la magnésie calcinée exempte de toutes traces d'ammoniaque, ayant été introduit dans un ballon de verre muni d'un serpentin, a été porté à l'ébullition. La moitié du liquide distillé ayant été recueillie dans un flacon parfaitement lavé a subi, dans un second appareil semblable au premier, une nouvelle distillation en présence d'un excès de potasse. Le liquide formé par la vapeur d'eau refroidie dans le serpentin était reçu dans une solution d'acide sulfurique titré. Ce titre pris avant et après l'opération que je viens de décrire a accusé à deux reprises différentes la présence de 0 gr. 0022 d'ammoniaque par litre.

2° OXYDES DU DEUXIÈME GROUPE.

Chaux.— Le dosage de la chaux a été fait deux fois à Challes, et deux fois à Toulouse.

L'eau minérale qui avait servi à étudier la composition du principe sulfuré par l'ébullition dans le ballon a été utilisée pour les deux premiers dosages. Le dépôt avait été recueilli avec le plus

grand soin sur un filtre, transformé en nitrate et, dans le liquide obtenu, la chaux avait été précipitée à l'état d'oxalate, puis enfin dosée sous forme de sulfate. Dans l'eau sulfurée bouillie, séparée du précipité, la chaux avait été également dosée sous forme de sulfate. Ces opérations répétées deux fois ont donné comme chiffres 0 gr. 087 de chaux par litre, et 0 gr. 085.

A Toulouse, le dosage ayant été fait sur deux litres, une première fois j'ai obtenu le chiffre de 0 gr. 0856, et, dans un second dosage, sur quatre litres, la pesée a donné pour un litre 0 gr. 084. La chaux était pesée à l'état de chaux dans ces deux derniers cas.

Le chiffre de 0 gr. 087 obtenu à Challes est, je crois, trop élevé, à cause du poids des cendres du filtre. Le papier employé pour la filtration du précipité d'oxalate de chaux n'étant pas le même que celui de la seconde pesée, m'a donné à l'essai à blanc 0 gr. 0009 de plus que celui que j'avais employé pour la dernière.

Je pense donc que les chiffres de 0 gr. 085 et de 0 gr. 0856 obtenus par deux procédés différents sont les chiffres réellement exacts. Il convient de prendre celui de 0 gr. 0856 obtenu avec une balance plus sensible que celle dont je pouvais disposer à Challes.

Magnésie. — La magnésie a été dosée sur l'eau dépouillée de la chaux, en la précipitant par le phosphate de soude. Les écarts obtenus dans trois opérations, dont une à Toulouse, sont à peine de quelques dixièmes de milligramme. Le poids du pyrophosphate de magnésie obtenu étant pour 4 litres de 0 gr. 0238, il s'ensuit qu'il y a par litre 0 gr. 0021 de magnésie.

Strontiane. — Ossian Henry ayant signalé dans l'eau de Challes la présence de la strontiane, j'ai dû rechercher cette base pour la doser dans le cas où elle aurait existé. Mais, ainsi que je l'ai dit plus haut, le spectroscope n'a pu en faire déceler la moindre trace.

La marche de l'analyse m'oblige maintenant à changer l'ordre des groupes d'oxydes et à prendre :

3° OXYDES DU SIXIÈME GROUPE.

Arsenic. — Le résidu de l'évaporation de 800 litres d'eau, après avoir été passé au dyaliseur, pour séparer la matière organique soluble et capable de traverser la membrane de l'ap-

pareil, a subi, de même que la partie insoluble restée sur la membrane, une attaque par l'acide chlorhydrique, à une temrature assez élevée, mais sans ébullition. Le liquide a été séparé par filtration du résidu insoluble, qu'on a lavé jusqu'à ce que l'eau passant à travers le filtre ne soit plus acide. Toutes les eaux de filtration réunies dans un grand flacon ont été soumises, pendant 24 heures environ, à un courant constant d'acide sulfhydrique. Le précipité formé après ce laps de temps, recueilli sur un filtre et parfaitement lavé avec une solution d'hydrogène sulfuré, a subi une digestion prolongée dans du sulfure de sodium. Une partie des sulfures obtenus s'est trouvée dissoute par ce réactif, et la portion insoluble a été recueillie et lavée sur un filtre.

L'analyse qualitative ayant appris que ces sulfures avaient pour radicaux l'arsenic, l'antimoine, le cuivre et le plomb, la méthode à suivre pour leur séparation était toute simple, sachant surtout que l'antimoine, le cuivre et le plomb paraissaient n'y exister qu'à l'état de quantités minimes.

La solution des sulfures dans le sulfure de sodium ayant été traitée par l'acide chlorhydrique, il s'est formé un précipité de sulfure d'arsenic. Ce sulfure, recueilli sur un filtre et oxydé au moyen de l'acide nitrique fumant, a fourni de l'acide arsénique avec lequel on a obtenu un précipité d'arséniate ammoniacomagnésien dont le poids correspondait par litre à 0 gr. 000007 d'arsenic.

Antimoine. — Les essais qualitatifs avaient montré que l'antimoine était infiniment moins abondant que l'arsenic, aussi n'ai-je pas cherché à le doser. Des expériences postérieures à cette recherche m'obligent même à mettre un point de doute sur l'existence de l'antimoine dans les eaux de Challes.

4° OXYDES DU CINQUIÈME GROUPE.

Cuivre. — Les sulfures que n'avait pas dissous le sulfure de sodium, après avoir été recueillis sur un filtre, ont subi l'action prolongée de l'acide nitrique. L'un des sulfates ainsi obtenus a permis de voir que le liquide bleui par l'addition d'ammoniaque ne renfermait que des traces de cuivre.

Plomb. — Le précipité de sulfate de plomb également formé se trouvait tellement faible que son dosage ne pouvait être fait d'une manière exacte.

Je dois me contenter de signaler la présence de ces deux métaux sans en donner le poids.

5° OXYDES DU QUATRIÈME GROUPE ET DU TROISIÈME.

Le liquide, débarrassé des oxydes précédents au moyen de l'acide sulfhydrique, a été chauffé après avoir reçu une solution de chlorhydrate d'ammoniaque et une quantité notable d'ammoniaque et de sulfhydrate de la même base. Le précipité noir instantanément formé s'est déposé au fond de la capsule dans laquelle se faisait l'opération, et une partie du liquide parfaitement limpide a pu être enlevée par décantation. Le reste a été débarrassé par filtration du précipité, dont on a fait le lavage avec une solution étendue de sulfhydrate d'ammoniaque pour empêcher l'oxydation du sulfure.

Cobalt. — L'analyse qualitative m'ayant montré que le cobalt n'existait dans le précipité qu'à l'état de traces à peine sensibles, je ne me suis pas préoccupé de ce métal au point de vue du dosage.

Acide phosphorique (1re partie). — Les sulfures et les autres substances qui les accompagnaient ont été dissous dans l'acide chlorhydrique. Dans la liqueur ainsi obtenue et rendue acétique pour empêcher la précipitation du phosphate de chaux qu'elle contenait forcément, on a ajouté de l'ammoniaque qui a précipité en même temps le fer, le manganèse, l'alumine et une petite portion de l'acide phosphorique. Ces substances recueillies sur un filtre ont pesé après incinération, 0 gr. 7960. On les a dissoutes dans l'acide azotique, et l'acide phosphorique a été précipité par le molybdate d'ammoniaque, puis transformé en phosphate ammoniaco-magnésien ; il a donné un poids de 0 gr. 4648 de pyrophosphate de magnésie, représentant 0 gr. 2963 d'acide phosphorique et par litre 0 gr. 00037.

Fer et manganèse. — Dans la liqueur filtrée le fer et le manganèse ont été précipités à l'état de sulfures et pesés à l'état d'oxydes après oxydation par l'acide nitrique. Il y avait 0 gr. 3198 des deux métaux, mais le manganèse pouvait être considéré comme impossible à doser seul, à cause de son peu d'abondance. Il y avait donc par litre 0 gr. 000039 de fer.

Alumine. — Connaissant le poids total de l'alumine, du fer et de l'acide phosphorique : 0 gr. 7960, connaissant de plus le poids de l'acide phosphorique 0 gr. 2963, et celui du fer 0 gr. 3198, par différence, il était facile de voir que le poids de l'alumine étant 0 gr. 1799, il y en a 0 gr. 00022 par litre.

Acide phosphorique (2[e] partie). — Dans la liqueur acétique dépourvue du fer, du manganèse, de l'alumine et d'une partie de l'acide phosphorique, on a précipité la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et, dans le liquide filtré, l'acide phosphorique a été fixé à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien fournissant un poids de 0 gr. 2603 de pyrophosphate de magnésie, donnant 0 gr, 1665 d'acide phosphorique, c'est-à-dire 0 gr. 00020 par litre.

Acide phosphorique (total). Ainsi donc en additionnant les deux quantités séparées d'acide phosphorique, on voit qu'il y en a 0 gr. 00057 par litre.

Silice. — La silice a été dosée deux fois ; d'abord sur deux litres, puis sur quatre litres. L'eau acidulée et évaporée à siccité a fourni un résidu qu'on a fortement chauffé, puis repris par une grande quantité d'eau acidulée. Le résidu insoluble recueilli sur un filtre a été pesé et inciné. Dans la première opération, il y avait 0 gr. 0188 de silice, dans la seconde, 0 gr. 0365. Ainsi donc un litre d'eau contenait 0 gr. 0092 de silice.

Acide sulfurique. — L'eau désulfurée par le carbonate de plomb, puis décantée lorsqu'elle a été complétement limpide, a subi encore l'action, prolongée pendant quelques heures, du nitrate d'argent qui a précipité les hyposulfites. C'est dans cette eau filtrée pour la débarrasser du précipité de sels d'argent, que l'acide sulfurique a été dosé par le nitrate de baryte, après addition de quelques gouttes d'acide nitrique pour éviter la précipitation de l'acide carbonique. Le poids de sulfate de baryte trouvé a donné pour l'acide sulfurique 0 gr. 0390 par litre.

Acide carbonique. — Le dosage de l'acide carbonique a exigé deux opérations. Par l'une d'elles il a été possible de peser l'acide libre ou à l'état de bicarbonate, par l'autre on a eu l'acide carbonique fixe.

Les deux opérations ont été faites à la source et répétées dans le laboratoire, sur l'eau transportée.

1° Acide carbonique libre ou à l'état de bicarbonate.— Un ballon de deux litres et demi de contenance a été rempli d'eau de la source, ainsi que je l'ai dit dans le chapitre relatif à l'étude du principe sulfuré. Ce ballon, mis en communication avec une série de flacons laveurs, et placé sur un fourneau allumé, a permis de porter l'eau à l'ébullition. La vapeur et les gaz qu'elle entraînait traversaient successivement : un premier

flacon laveur vide, destiné à recevoir l'excédant de l'eau du ballon et du tube abducteur, puis deux flacons laveurs renfermant du nitrate acide de cadmium, puis enfin, une solution de nitrate de baryte ammoniacal. L'acide carbonique s'est fixé dans cette dernière sous forme de carbonate de baryte, dès que la solution a atteint une température de 60 à 70°. Lorsque le précipité a cessé d'augmenter, pendant que le cinquième flacon laveur, avec du nitrate de baryte ammoniacal, fixait les faibles portions d'acide carbonique qui auraient pu échapper, l'opération a été arrêtée.

Le carbonate de baryte recueilli avec promptitude sur un filtre, après le refroidissement de la liqueur, ayant été transformé en chlorure de baryum, on a précipité par l'acide sulfurique le baryum du chlorure, qui correspondait à l'acide carbonique déplacé.

Plusieurs opérations faites successivement pendant mon séjour à Challes sur l'eau de la source, m'ont prouvé que cette quantité d'acide carbonique était variable, toutes choses étant égales d'ailleurs, suivant l'état de l'atmosphère et suivant la pression indiquée par le baromètre.

Le chiffre de 0 gr. 1162 d'acide carbonique libre par litre, obtenu *à Challes*, correspondait à un maximum de sulfuration.

Une seconde opération m'a donné 0 gr. 1099 d'acide carbonique libre par litre.

2° L'acide carbonique fixe a été dosé de la manière suivante : un litre d'eau a été concentré pour chasser l'acide carbonique libre et puis traité par le chlorure de baryum. Le carbonate de baryte formé, dissous dans l'acide nitrique, a fourni une solution dans laquelle la baryte correspondant au carbonate a été précipitée à l'état de sulfate et pesée sous cette forme. Le poids du sulfate de baryte ainsi obtenu ayant été de 1 gr. 8728, on a facilement pu calculer que ce poids correspondait à 0 gr. 3536 d'acide carbonique fixe par litre. Ce dosage n'est pas satisfaisant.

Acide nitrique. — Deux litres d'eau désulfurée ont été concentrés, puis traités à chaud par l'acide chlorhydrique pur et exempt d'acide nitrique, en présence du sulfate d'indigo titré. Il a fallu huit gouttes de cet indigo titré pour obtenir la coloration vert chrome annonçant la fin de l'opération. Il y avait donc, d'après le calcul, 0 gr. 0010 d'acide nitrique par litre.

Chlore. — Brome. — Iode. — Le dosage de ces trois métalloïdes m'a beaucoup préoccupé et a donné lieu à un certain

nombre d'essais à blanc, occasionnés par la difficulté du dosage du brome.

La première opération pratiquée pour ce dosage a été la suivante :

Trois litres d'eau désulfurés par le carbonate de plomb ont été concentrés et acidulés avec quelques gouttes d'acide nitrique, puis traités par l'azotate d'argent. Il s'est formé un précipité cailleboté, lourd, de chlorure, bromure et iodure d'argent, qui a été recueilli sur un filtre taré et pesé après dessiccation. Le poids trouvé, étant de 2 gr. 1040, a prouvé que pour un litre on avait 0 gr. 3680 de ces trois sels réunis.

La même opération, répétée sur un litre directement, a fourni un précipité du poids de 0 gr. 3705.

Enfin, le même précipité, obtenu directement sur cinq litres, a été de 1 gr. 8350, donnant pour un litre le poids de 0 gr. 3670.

La moyenne est donc de 0 gr. 3685 de chlorure, bromure et iodure d'argent par litre.

Ce chiffre étant bien établi, dix litres ont été évaporés de manière à réduire le liquide à un très-faible volume. Comme il s'était produit des hyposulfites en quantité, pendant cette concentration, il a fallu les détruire par l'addition d'acide chlorhydrique, puis, le soufre précipité ayant pu être séparé par filtration, le liquide limpide a été vidé dans une cornue, mélangé à du perchlorure de fer parfaitement pur, et porté à l'ébullition. L'iode qui s'est ainsi dégagé, reçu dans une solution d'iodure de potassium pur, a été lui-même dissous. Il a été ensuite dosé au moyen d'une liqueur titrée d'iode et de l'hyposulfite de soude, d'après le procédé de Bunsen modifié par Mohr. Ce premier dosage a donné 0 gr. 0890 d'iode, d'où pour un litre 0 gr. 0089.

Un second dosage, fait exactement dans les mêmes conditions, a également donné, avec une rigueur complète, le même chiffre 0 gr. 0890 pour dix litres d'eau, et 0 gr. 0089 pour un litre.

J'ai cherché alors à doser l'iode par le même procédé du perchlorure de fer, sur une partie de l'eau des 800 litres, soumise déjà aux séparations des métaux des 6e, 5e, 4e et 3e sections. La quantité d'iode trouvée ne représentait que 2 gr. 8947 de ce métalloïde. J'en ai conclu que, malgré les précautions prises pendant l'évaporation, il avait dû se perdre une grande quantité d'iode, sous forme d'acide iodhydrique, par suite surtout de l'intervention de l'acide carbonique de l'air.

Il fallait chercher le brome déjà signalé dans l'eau de Challes par l'analyse qualitative, de même que par les essais d'Ossian Henry et de M. Bonjean. A cet effet, j'ai pris une quantité de l'eau dépouillée des oxydes des 6e, 5e, 4e et 3e sections, et j'ai dé-

placé l'iode avec l'eau chlorée, en présence du sulfure de carbone. Lorsque tout l'iode a été enlevé de cette manière, l'addition d'une nouvelle quantité d'eau de chlore n'a produit aucun changement dans le liquide, d'où la conclusion qu'il n'y avait pas de brome, et que c'était une erreur de ma part d'en avoir trouvé dans l'analyse qualitative.

Cependant ce métalloïde ayant été signalé par Ossian Henry et surtout par M. Bonjean, qui en avait trouvé plus de 3 décigrammes par litre, il était nécessaire de procéder à de nouveaux essais. Supposant qu'une ébullition prolongée pendant plusieurs semaines au contact de l'air avait pu faire disparaître tout le brome comme elle avait fait disparaître la plus grande partie de l'iode, j'ai procédé à un nouvel essai.

Trente litres d'eau ont subi à feu nu, sans ébullition, une concentration suffisante pour être dyalisés. Après que l'opération de la dyalise a été terminée, les liquides ayant traversé la membrane de l'appareil ont été concentrés au bain-marie, évaporés à siccité, puis traités par l'alcool qui a dissous une matière organique, dont je parlerai plus loin, et, en même temps, certains sels que je me proposais de consacrer à la recherche en question. Le résidu de l'évaporation de la solution alcoolique une fois recueilli, a été inciné, dissous dans l'eau distillée et filtré. Le liquide ainsi obtenu, enfermé dans un appareil à déplacement, y a été soumis, en présence du sulfure de carbone, à l'influence de l'eau de chlore qui a commencé à déplacer l'iode. Lorsque l'addition d'une goutte d'eau chlorée n'a plus produit de coloration améthiste, il a fallu verser encore quelques centimètres cubes de ce réactif, et la coloration caractéristique du brome en solution dans le sulfure de carbone s'est manifestée avec intensité. L'opération, poussée jusqu'au moment où le sulfure de carbone ne se colorait plus sous l'influence d'une nouvelle addition d'eau de chlore, m'a montré qu'il y avait dans l'eau de Challes infiniment moins de brome que d'iode.

Il fallait maintenant doser ce métalloïde.

Plusieurs essais à blanc, destinés à donner de l'exactitude à ce dosage ont été faits, et je vais faire connaître celui qui a donné les résultats les plus satisfaisants pour arriver à un bon dosage.

On a fait d'abord une dissolution d'iodure de potassium dont on a pris 10 centimètres cubes. L'iode, précipité à l'état d'iodure d'argent, a fourni un poids de cette substance égal à 0 gr. 1250, représentant 0 gr. 0675 d'iode. — D'autre part, 10 c. c. de cette même liqueur ont été traités par l'alun de fer en solution dans une cornue; l'iode s'est dégagé à l'ébullition et a été reçu dans une solution d'iodure de potassium.

Le titre de cette liqueur, pris d'après les règles données plus haut, indiquait la présence de 0 gr. 0671 d'iode dégagé. — Une troisième expérience a donné avec le perchlorure de fer, au lieu de l'alun de fer, 0 gr. 0,676 d'iode

La solution était donc ainsi titrée et contenait en moyenne 0 gr. 0674 d'iode.

On a de même fait une solution de bromure de potassium, dont on a pris également 10 c. c. que l'on a traités par le nitrate d'argent. Le bromure d'argent ainsi obtenu deux fois de suite a pesé 0 gr. 1,450.

Ces liqueurs étant parfaitement titrées, on a mélangé 10c. c. de chacune d'elles et l'on a mis ce mélange dans la cornue avec une solution d'alun de fer. L'iode dégagé à l'ébullition et reçu dans l'iodure de potassium pesait 0 gr. 0672 Le fer de la solution a été alors précipité par le carbonate de soude, et la liqueur rendue neutre a été versée dans la cornue dont le col communiquait avec une solution d'ammoniaque. Quelques gouttes d'eau de chlore ayant été versées dans le liquide de la cornue, par la tubulure bouchée à l'émeri, ce liquide s'est immédiatement coloré en jaune rougeâtre L'ébullition produite en quelques instants a rendu la liqueur parfaitement incolore, et le dégagement de brome se suivait dans la partie supérieure de la cornue Une seconde quantité d'eau de chlore a entraîné le dégagement complet de tout le brome. La liqueur ammoniacale ayant été saturée et rendue neutre par de l'acide nitrique, on a obtenu le brome à l'état de bromure d'argent.

Ce bromure, mélangé, suivant toute probabilité, d'une petite quantité de chlorure, après être resté sur le filtre à travers lequel on a fait passer le liquide, a pu être desséché et pesé. On en a introduit la majeure partie dans un appareil à boule, où l'action d'un courant de chlore sur le sel d'argent fondu a produit un dégagement de brome. Tout le bromure ayant été ainsi transformé en chlorure, une nouvelle pesée a fait connaître le poids de ce produit. Les deux nombres se sont peu éloignés l'un de l'autre. Aussi j'ai cru devoir appliquer ce procédé à la séparation du brome et de l'iode dans l'eau de Challes.

A cet effet, dix litres d'eau de Challes, désulfurés par le carbonate de plomb, ont été concentrés avec précaution Le liquide, réduit à quelques centimètres cubes et vidé dans la cornue tubulée avec un mélange de solution d'alun de fer, a été porté à l'ébullition. L'iode que l'on voyait se dégager sous forme de vapeurs violettes n'a pas été recueilli, puisque son dosage exact nous était connu. Cette opération étant terminée, la liqueur a été traitée par le carbonate de soude et filtrée. Le liquide rendu neutre a pu être introduit de nouveau dans la cornue, où il a subi à la fois l'influence de l'eau de chlore et de l'ébullition. La

coloration rouge jaune qui s'est manifestée dans le liquide a bientôt disparu. Le brome dégagé se dissolvait dans de l'ammoniaque. Une seconde addition d'eau de chlore dans la cornue n'a plus produit de dégagement de brome, et l'opération a été arrêtée.

La liqueur ammoniacale neutralisée a fourni, par le nitrate d'argent, du bromure et du chlorure d'argent, qui, étant recueillis sur un filtre taré. ont été, une fois desséchés et pesés, introduits dans un tube à boule, avec lequel on les a pesés encore. Après avoir subi la fusion dans l'appareil, le mélange des deux sels d'argent a pu être décomposé par un courant de chlore; le bromure transformé en chlorure a été rapporté de nouveau sur la balance avec le tube. Il y a eu une différence de poids donnant la quantité du chlore qui avait remplacé le brome.

Voici l'énumération des résultats des diverses pesées :

Chlorure et bromure recueillis sur le filtre....	0 gr. 1280
— — introduits dans la boule..	0 gr. 1260
Chlorure définitif après le passage du chlore..	0 gr. 1170

Il y a donc une différence de 0 gr. 0090 entre les deux dernières pesées.

Or, cette perte de poids étant la différence entre le poids du bromure d'argent dans le mélange des deux sels d'argent, et le poids du chlorure qui s'est formé à sa place, on peut faire le raisonnement suivant : la différence entre les équivalents du bromure d'argent et du chlorure d'argent est à l'équivalent du bromure d'argent, comme la perte de poids trouvée est au bromure d'argent que contient le mélange. On peut donc poser l'équation :

$$\frac{44{,}54}{187{,}97} = \frac{0{,}009}{x} \text{ d'où l'on tire}$$

$$x = \frac{187{,}97 + 0{,}009}{44{,}54} = 0 \text{ gr. } 0379 \text{ de bromure d'argent}$$

d'où, brome de 10 litres = 0 gr. 0161, et pour un litre = 0 gr. 0016.

Connaissant ainsi le poids total du chlorure, du bromure et de l'iodure d'argent fournis par 1 litre d'eau, poids qui égale 0 gr. 3685, connaissant de plus les poids de l'iodure d'argent qui correspond à l'iode = 0 gr. 0153, et enfin le poids de bromure d'argent correspondant au brome = 0 gr. 0038, il est

aisé d'avoir le poids du chlorure d'argent restant = 0 gr. 3685 — 0 gr. 0191 = 0 gr. 3494. Ces 0 gr. 3494 de chlorure d'argent correspondent donc à 0 gr. 0870 de chlore par litre.

Soufre. — Le dosage du soufre dans l'eau de Challes a donné lieu à une série d'opérations et d'expériences encore plus complexes que celles de la recherche et du dosage du brome. Je ne puis m'empêcher d'insister sur les divers modes de procédés employés pour cette importante recherche.

1° Un courant d'hydrogène purifié et desseché en lui faisant traverser de l'acide sulfurique, a barboté pendant plusieurs heures dans l'eau sulfurée, puisée au robinet de bois. Cet hydrogène, après avoir traversé l'eau minérale, arrivait dans des flacons laveurs renfermant du nitrate de cadmium. Le sulfure de cadmium, ainsi formé, représentait 0 gr. 0,149 d'acide sulfhydrique par litre, ou 0 gr. 0140 de soufre.

2° Une nouvelle quantité d'eau, mise dans un ballon muni de son tube abducteur, amenant la vapeur et les gaz dégagés dans une série de flacons laveurs déposés comme il a été dit plus haut, a fourni, après 25 minutes, une quantité d'acide sulfhydrique de 0 gr. 0494 par litre, calculée d'après le sulfure de cadmium formé et pesé directement sur un filtre taré, et représentant 0 gr. 0465 de soufre.

J'ai pensé que sur ces 0 gr. 0494 d'acide sulfhydrique, on pouvait considérer les 0 gr. 0149, fournis par la première opération comme libres, et la différence entre les deux nombres précédents, c'est-à-dire 0 gr. 0345, comme combinés à l'état de sulfhydrates de sulfure.

3° Le degré de sulfuration de l'eau restant dans le ballon après l'ébullition était de 0 gr. 2743, représentant 0 gr. 1128 de soufre par litre.

4° Le degré de sulfuration de cette même eau, après désulfuration par le carbonate de plomb, était encore de 0 gr. 0123 indiquant 0 gr. 0050 de soufre, attribuable à la présence d'hyposulfites formés pendant l'ébullition à l'abri de l'air.

5° Le degré de sulfuration de la source, puisée au syphon, était de 0 gr. 4635 (calculé en monosulfure de sodium) représentant 0 gr. 1903 de soufre total.

D'après ces chiffres, on peut dire que, suivant toute probabilité, le soufre se trouve réparti dans le principe sulfuré de l'eau, de la manière suivante :

Soufre représentant l'acide sulfhydrique libre	=	0 gr. 0140
» » » » combiné	=	0 gr. 0465
» » les monosulfures	=	0 gr. 1128
» » les hyposulfites	=	0 gr. 0050
Soufre trouvé comme total. .		0 gr. 1783

Le soufre total trouvé par l'essai sulfhydrométrique direct étant de 0 gr. 0903, il s'ensuit que nous trouvons une perte de 0 gr. 0120 (0 gr. 1903 — 0 gr. 1733) de soufre.

Mais si l'on réfléchit qu'il se forme des hyposulfites dans le ballon renfermant l'eau minérale en ébullition (par suite de la présence de l'oxygène dissous naturellement dans l'eau), puisque cette eau en contient environ dix fois plus que l'eau naturelle, on peut supposer qu'une partie du soufre est passée à l'état de sulfate pendant l'ébullition. C'est, en effet, ce que prouve l'expérience directe.

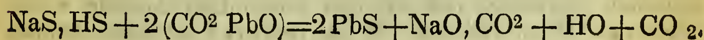
J'ai refait plusieurs fois des essais semblables à celui dont je viens de donner la description, et, bien que les résultats n'aient pas été d'une concordance absolue avec les précédents, je puis dire cependant qu'ils me permettent d'affirmer l'exactitude relative des chiffres énumérés ci-dessus.

Je dois ajouter que le dosage du soufre n'a pas été fait seulement au moyen de la sulfhydrométrie. Il a été directement fixé à l'état de sulfure insoluble, avec plusieurs réactifs, et je l'ai pesé sous cette forme.

Le carbonate de plomb dont j'ai signalé l'utilité et les avantages dans plusieurs publications (comptes-rendus de l'Académie des sciences, p. 610, 1874 ; — Annales de physique et de chimie, 5e série, t. III, 1874 ; — Bulletin de l'association française pour l'avancement des sciences, 1874), m'a servi à fixer entièrement le soufre du principe sulfuré, de façon à pouvoir le peser directement. Il m'a également servi à faire le dosage du soufre, soit à l'état d'acide sulfhydrique libre, soit à l'état d'acide sulfhydrique uni au monosulfure. Pour cela, j'ai fait bouillir dans un ballon de l'eau de Challes, immédiatement puisée à la source. L'acide sulfhydrique dégagé et recueilli à l'état de sulfure de cadmium a fourni, le 8 novembre, 0 g. 661 de soufre par litre d'eau minérale.

En même temps, deux litres d'eau ont été désulfurés par le carbonate de plomb.

On a dosé sur cette eau l'acide carbonique libre, dont on a retranché l'acide carbonique libre de l'eau naturelle. La différence a fait connaître l'acide carbonique correspondant à l'acide sulfhydrique de l'eau de la source. En effet, on a :



$$NaS, HS + 2(CO^2\ PbO) = 2PbS + NaO, CO^2 + HO + CO_2.$$

Or, le soufre connu directement par la pesée du sulfure de cadmium étant 0 gr. 0661, le soufre fourni par l'acide sulfhydrique que représentait l'acide carbonique mis en liberté pendant la désulfuration par le carbonate de plomb, était de 0 gr. 0605.

Il est donc bien certain que, malgré l'écart de 0 gr. 0056, dû à une erreur de pesée, les deux nombres peuvent être considérés comme se rapprochant sensiblement l'un de l'autre, et comme confirmant l'exactitude du procédé.

Je pourrais donner une autre série de nombres provenant d'autres expériences, mais je ne le fais pas, bien qu'il y ait une concordance presque absolue entre les nombres trouvés, parce que trois jours d'intervalle avaient séparé les opérations différentes de ce procédé de dosage.

Les nombres 0 gr. 0661 et 0 gr. 0605 ont été obtenus avec l'eau puisée au même moment pour les opérations. Malgré cet écart de 0 gr. 0056, j'ai voulu faire connaître ce résultat.

L'eau ainsi désulfurée m'a également servi, je l'ai déjà dit, à doser le soufre sous forme de sulfate de plomb. Voici la marche qui a été suivie :

Du carbonate de plomb ayant été mis dans un flacon bouché à l'émeri, rempli d'eau de la source puisée au robinet du syphon, a été vigoureusement agité avec cette eau, jusqu'à ce que l'odeur sulfhydrique ait complétement disparu. Après un repos suffisant, cette eau a été décantée, et le précipité recueilli avec soin sur un filtre a subi une oxydation complète par l'action prolongée de l'acide nitrique. Le sulfate de plomb ainsi produit ayant été recueilli sur un filtre et parfaitement lavé, a été pesé après une incinération faite avec le plus grand soin pour éviter les pertes ; le poids de ce sulfate de plomb représentait 0 gr. 1949 de soufre par litre.

En même temps, le titre sulfhydrométrique a été pris avec le sulfhydromètre et a fourni 0 gr. 1903 de soufre par litre. Il y avait donc, entre les deux essais, une différence de 0 gr. 0046 de soufre, attribuable aux hyposulfites.

On constatera avec moi combien ce nombre de 0 gr. 0046 se rapproche du nombre 0 gr. 0050 attribué par un autre dosage aux hyposulfites, comme dans ce cas.

Je dois cependant ajouter que, tandis que plusieurs essais consécutifs pendant mon séjour à Challes, m'ont donné, suivant les moments, des résultats généralement concordants pour le dosage des hyposulfites, il y a eu à certains jours des écarts notables entre le dosage du soufre par la sulfhydrométrie et par la pesée directe. Ces écarts ont, pendant une semaine pluvieuse, indiqué une diminution dans le soufre obtenu par la sulfhydrométrie, par rapport à celui que donnait

la pesée directe. La différence était même, certains jours, de 0 gr. 0220. Comme dans le cas de la présence de polysulfures, le sulfhydromètre n'accuse qu'une portion du soufre de ces derniers, j'en ai conclu que certains jours l'eau de la source même devait contenir une petite proportion de polysulfures.

Du reste, le raisonnement, en même temps que l'expérience, tendent à prouver que la fixité absolue de ces principes sulfurés est, ici comme ailleurs, une chose complétement illusoire, puisque le régime de la source est soumis à l'influence que, suivant toute probabilité, la nappe d'eau du sous-sol de la vallée exerce sur le griffon principal. Et, en effet, pendant les fortes pluies, alors que la vallée était inondée, j'ai pu constater des variations manifestes dans le degré de sufuration, variations accusant des différences de plusieurs centigrammes de soufre par litre.

En terminant ce que j'ai à dire pour ces dosages du soufre, je ne puis m'empêcher de rappeler qu'il y a forcément, surtout pour les sources froides, des changements dans le principe sulfuré, liés aux influences extérieures. Pour peu qu'une faible quantité d'eau froide ordinaire s'introduise dans les griffons sulfurés, à la suite des changements de volume et de pression que les eaux extérieures subissent, ce principe sulfuré se trouvant directement en contact avec une eau plus ou moins carbonatée et oxygénée, se transformera en principes sulfurés nouveaux dérivés du premier, soit hyposulfite, polysulfure et hydrogène sulfuré. Il n'y aura donc rien d'étonnant si, dans les eaux ressemblant à celles de Challes, on trouve des variations accentuées.

Il faut dire que, sous ce rapport, les sources chaudes, à cause des pressions hydrostatiques qu'elles déterminent par leur contact avec les eaux froides, sont plus stables et plus fixes que les autres.

Cependant, malgré les variations signalées dans la source que j'étudie, il ne faut pas penser que sa composition soit soumise à des changements entraînant du jour au lendemain des altérations brusques et profondes. La masse des éléments sulfurés reste toujours la même, mais la quantité de chacun d'eux subit des écarts généralement faibles, qui n'entraînent aucun inconvénient pour le malade, surtout en présence d'une aussi grande abondance des principes combinés au soufre.

Je n'hésite pas à dire que, sous le rapport des éléments sulfurés, comme sous le rapport de l'iode, la source de Challes doit être mise à la tête des eaux minérales utilisées par la médecine. Nous verrons bientôt que le transport de cette eau loin de la source, n'altère en rien les qualités essentielles qu'elle doit à ses principes sulfurés et iodés.

Matière organique.—J'ai déjà donné la description des procédés employés pour connaître la constitution et pour faire la séparation des matières organiques contenues dans l'eau de Challes. Ces matières sont l'une dyalisée l'autre non dyalisée. La première m'a paru se rapprocher par sa couleur jaune-verdâtre de celle que contiennent les eaux des Pyrénées, dont elle avait également l'odeur un peu fade et nauseuse. L'alcool la dissout parfaitement, après l'évaporation à siccité des substances qui ont traversé le dyaliseur avec elle. Il m'a été impossible de la peser directement, car il a tout fallu sacrifier pour la recherche des substances salines accompagnant cette matière organique. J'estime cependant que la proportion qui est contenue dans un litre doit être notable, probablement même de plusieurs centigrammes.

Je n'ai pu également que constater la matière restée sur le dyaliseur, sans même en apprécier le poids.

Résumant maintenant les résultats obtenus par l'analyse quantitative, je dirai que l'eau de Challes, lorsqu'on l'a puisée au robinet de bois du syphon, dans les derniers jours de novembre 1874, renfermait par litre :

	gr.	
Soufre (représentant l'acide sulfhydrique libre)	0.0140	Soufre total dosé par la balance à l'état de sulfate de plomb = 0 gr 1972.
Soufre représentant l'acide sulfhydrique combiné à l'état de sulfhydrate de sulfure	0.0465	
Soufre à l'état de monosulfures	0.1128	
» probablement à l'état de polysulfure	0.0189	
Soufre à l'état d'hyposulfite	0.0050	
Acide sulfurique	0.0390	
» silicique	0.0092	
» carbonique libre ou à l'état de bicarbonate	0.1162	
» Carbonique fixe	?	
» phosphorique	0.00057	
» nitrique	0.0011	
Chlore	0.0870	
Brome	0.0016	
Iode	0.0009	
Soude	0.4749	
Potasse	0.0057	
Ammoniaque	0.0022	
Chaux	0.0856	
A reporter	1.02117	

Report...........	1.02117
Magnésie........................	0.0021
Alumine.........................	0.00022
Fer	0.00039
Manganèse..	traces nettes.
Cobalt..........................	traces à peine sensib.
Cuivre..........................	traces très-nettes.
Plomb...........................	id.
Antimoine	traces?
Arsenic.........................	0.000007
Matière organique dyalisée.......	abondante.
Matière organique non dyalisée...	assez abondante.
Total......	1.023887

Je ne saurais trop répéter que les nombres séparés qui composent le soufre total, inscrits en tête du tableau précédent, ne peuvent être considérés comme nombres invariables. Ces nombres ont eu des écarts dans les expériences multipliées sur le principe sulfuré de Challes. J'ai dû prendre pour fixer les idées les résultats fournis par l'une de ces nombreuses expériences.

Il faudrait maintenant entreprendre ce que l'on appelle la discussion de l'analyse, de manière à combiner les éléments entre eux pour arriver à la connaissance des composés salins qui peuvent exister dans l'eau de la source. Mais ces combinaisons par le calcul étant fort éloignées de la vérité, et dépendant simplement de la manière de penser de chaque chercheur, je crois devoir, comme dans mes autres analyses, les laisser de côté d'une manière à peu près absolue.

Cependant, les résultats de quelques expériences directement faites sur l'eau, ayant donné quelques indications utiles, je tâcherai d'en tirer certaines conclusions sur la probabilité des combinaisons de plusieurs des éléments entre eux.

Lorsque l'eau enfermée dans un ballon a été portée à l'ébullition, nous avons vu que, dès les premiers moments où cette eau a bouilli, il s'est produit un abondant dégagement de gaz (acide carbonique et hydrogène sulfuré), suivi, quelques instants après, d'un trouble manifeste. Ce trouble était causé par la précipitation d'une certaine quantité de carbonates de chaux et de magnésie, en même temps que d'une faible proportion de chaux et de magnésie hydratées, avec augmentation manifeste de l'alcalinité de l'eau. De ce fait, je crois pouvoir tirer la conclusion déjà donnée, en me rappelant les résultats des expériences de H. Rose et de M. Béchamp,

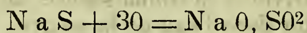
qu'il y a probablement dans l'eau des suflhydrates de sulfure de calcium et de magnésium, en même temps que des bicarbonates de ces métaux alcalino-terreux.

Le sodium dominant dans la composition des substances fixes de la source, il est probable que le soufre est en grande partie uni à ce métal pour former du monosulfure et probablement aussi une certaine quantité de sulfhydrate de sulfure, sans exclure de ces combinaisons le potassium, quoique ce métal soit peu abondant.

On peut transformer cette probabilité d'existence de sulfhydrate de sulfure en certitude, par une expérience facile à répéter, et en appliquant le raisonnement aux résultats qu'elle fournit.

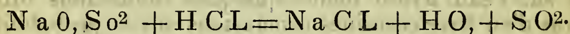
En effet, si l'on prend une certaine quantité d'eau de Challes, qu'on la fasse évaporer presque à siccité au contact de l'air et que l'on traite le résidu par l'acide chlorhydrique, on obtient un vif dégagement d'acide sulfureux, en même temps qu'un abondant précipité de soufre.

La théorie nous donne l'explication de ces phénomènes et nous éclaire sur la véritable composition du principe sulfuré primitif. Supposons, en effet, que l'eau contienne du monosulfure de sodium ou de potassium ; au contact de l'air, ce composé se transformerait en sulfite et puis en sulfate alcalin si l'action de l'air se prolongeait. L'équation suivante peut exprimer ce fait :



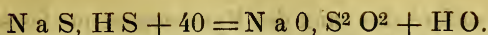
$$NaS + 3O = NaO, SO^2$$

Si le liquide contenant le sulfite alcalin est traité par de l'acide chlorhydrique, il se fera un dégagement d'acide sulfureux facilement reconnaissable à son odeur, mais il ne pourra pas se précipiter du soufre :



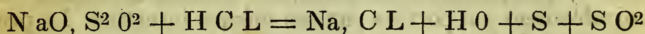
$$NaO, So^2 + HCL = NaCL + HO, + SO^2.$$

Dans le cas où l'eau tiendrait en solution un sulfhydrate de sulfure alcalin, les mêmes phénomènes dus à l'action de l'acide chlorhydrique sur le liquide concentré au contact de l'air, seraient différents et ne se confondraient nullement avec ceux qui se produisent dans le cas précédent. La théorie nous dit, en effet, qu'un sulfhydrate de sulfure s'oxydant au contact de l'air doit former un composé nouveau, dans lequel deux équivalents de soufre doivent s'unir à deux équivalents d'oxygène pour former de l'acide hyposulfureux, et, qu'en résumé, tout le sulfhydrate doit passer à l'état d'hyposulfite alcalin. On peut exprimer cette vérité par l'équation suivante :



$$NaS, HS + 4O = NaO, S^2O^2 + HO.$$

Si nous traitons un semblable composé par l'acide chlorhydrique, il se dégagera bien, comme dans le cas précédent, de l'acide sulfureux, mais il se formera un dépôt de soufre.



$$NaO, S^2O^2 + HCL = Na, CL + HO + S + SO^2$$

Ainsi donc, la formation, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, d'un dégagement d'acide sulfureux, en même temps que d'un précipité de soufre, dans une eau sulfurée, concentrée au contact de l'air, et ayant perdu son odeur sulfhydrique, est la preuve irrécusable de la présence primitive d'un sulfhydrate de sulfure dans cette eau.

Il est donc certain que l'eau de Challes contient un sulfhydrate de sulfure alcalin en outre des sulfhydrates de sulfure alcalino-terreux, puisqu'on obtient avec elle la réaction que je viens de décrire.

Le sodium doit encore se trouver uni à une partie du chlore, du brome et de l'iode, de même que le potassium, mais rien ne permet de penser qu'il y ait telle ou telle combinaison plutôt que telle autre.

Il serait impossible, je crois, de dire, d'une manière même approximative, sous quel état sont combinés les métaux des quatre derniers groupes.

Dans nos analyses de laboratoire, nous étudions, pour ainsi dire, les membres d'un squelette. Pourquoi chercher à animer ce squelette avant de connaître le principe qui lui est essentiel, et que nous ne connaissons pas encore suffisamment.

L'on a ri de grand cœur la première fois que le Dr Scouteten a parlé de l'électricité portée par les eaux minérales. Aujourd'hui ceux qui ont cru aux expériences de l'éminent praticien militaire, et qui les ont répétées, loin de tourner en ridicule la manière de voir de Scouteten, la prennent au sérieux et cherchent à s'expliquer dans leurs études hydrologiques le rôle joué par l'agent qu'il a fait intervenir.

Je connais des personnes qu'un simple verre d'eau, dans lequel on a fait passer un courant électrique, est capable de fortement incommoder lorsqu'elles l'absorbent. Qui nous dit que, sous l'influence de l'électricité naturelle, certaines combinaisons chimiques n'existent pas spécialement dans les eaux minérales, et que, par la double présence de l'électricité et de ces combinaisons, il ne se manifeste pas des effets spéciaux à chaque source.

On serait peut-être disposé à penser que le principe sulfuré des eaux de Challes a la même action sur l'économie que le

principe sulfuré des eaux des Pyrénées, et que les sources de cette région de la France peuvent, sans inconvénient, être substituées à celle des environs de Chambéry. Il n'en est rien cependant. Je puis dire que, tandis que les sources sulfurées des Pyrénées produisent sur certains intestins des effets débilitants, quelquefois désastreux, les sources de Challes sont admirablement supportées par ces mêmes intestins. Le principe sulfuré de Challes, se rapprochant par sa composition du principe sulfuré des eaux des Pyrénées, est pourtant bien plus abondant que ce dernier. Il doit donc son action plus inoffensive sur les intestins à une influencé toute particulière.

Il en est bien certainement de même pour d'autres substances, et je n'hésite pas à supposer que l'état électrique particulier de l'eau, et par suite des composés qu'elle tient en solution, doit entrer, pour une certaine part, dans les actions électives de certaines sources.

Ce n'est pas ici le cas d'entrer dans des détails étendus sur la supposition que je viens de faire. Mon ouvrage d'ensemble sur les eaux des Pyrénées contiendra un chapitre spécial sur cette question, et j'y exposerai une série d'expériences faites dans le but d'éclairer la médecine thermale sur un sujet offrant autant d'intérêt que d'utilité pratique.

Il serait trop long et je crois inutile, à cause des incertitudes forcées, de continuer à discuter sur la combinaison des éléments séparés des eaux de Challes.

Je me résumerai en disant que l'eau de Challes contient :

Des Sulfures.	constituant les principes les plus actifs de l'eau de Challes.	Chlorures
Sulfhydrates de sulfure.		Bromures
Hydrogène sulfuré.		Iodures.
Polysulfures.		
Hyposulfites.		
Bicarbonates.		
Carbonates.		
Sulfates.		
Silicates.		
Azotates.		
Phosphates.		

J'ai cru devoir terminer mon mémoire en donnant le tableau comparatif suivant :

Tableau comparatif de la teneur en soufre des principales eaux sulfurées connues.

	soufre		monosulf. sodium
Challes	0,1972	équivalant à	0 gr. 4788
Saint-Boès	0,0533	— —	0 130
Gamardéo	0,0508	— —	0 124
Enghien	0,0434	— —	0 106
Cadeac	0,0320	— —	0 078
Luchon (Bayen)	0,0291	— —	0 071
Baréges (Tambour)	0,0164	— —	0 040
Ax (Viguerie)	0,0098	— —	0 024
Eaux-Bonnes (Vieille)	0,0086	— —	0 021
Cauterets (César)	0,0077	— —	0 019

CONCLUSIONS.

Je terminerai ce travail en disant que les eaux de Challes peuvent être rangées dans la classe des eaux sulfurées, formant une variété d'eau sulfhydratée sulfhydriquée et, en même temps, monosulfurée. La présence du brome et de l'iode, en proportions bien plus grandes que dans toutes les eaux sulfurées connues, permet de les donner comme un type d'eau sulfurée, bromurée et iodurée.

Leur sulfuration dépasse de beaucoup celle de toutes les autres sources, et le transport, quand l'embouteillage est bien fait, ne produit aucun changement nuisible sur ces eaux. Leur température peu élevée les met dans d'excellentes conditions pour l'exportation. La quantité de soufre contenu dans un litre d'eau (en dehors de celui de l'acide sulfurique) en étant de 0 gr. 1964 à la source, a été de 0,1960 dans l'eau examinée à Toulouse.

Qu'il me soit permis en finissant de remercier M. Domenge, directeur de la Compagnie des eaux de Challes, du bien-

veillant concours qu'il m'a prêté pendant mon séjour à la source pour me procurer des aides intelligents.

Je le remercie également de l'empressement qu'il a mis à me faire oublier, par ses soins affectueux, la fatigue inévitable de travaux exécutés pendant une saison rigoureuse sur une source à peine abritée, le nouvel établissement étant en construction.

Mes sincères remerciements aussi à M. Bonjean, pour son gracieux et obligeant accueil.

Je manquerais, en outre, à tous les devoirs de la reconnaissance, si je ne témoignais pas à M. Langrognet, l'un des plus modestes, mais des plus lucides et savants professeurs de chimie qu'il soit donné d'entendre, toute ma gratitude pour l'aimable hospitalité qu'il a bien voulu me donner dans son laboratoire de Chambéry.

Chambéry, typ. D'Albane, Conio et Blanchet.